

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 813 056 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.12.1997 Patentblatt 1997/51

(51) Int. Cl.⁶: G01N 27/411

(21) Anmeldenummer: 97106853.1

(22) Anmeldetag: 25.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU NL PT SE

(72) Erfinder:
• Plessers, Jacques Josef, Dr.
3530 Houthalen (BE)
• Straetemans, Marc
3941 Eksel (BE)

(30) Priorität: 14.06.1996 DE 19623687

(71) Anmelder:
Heraeus Electro-Nite International N.V.
3530 Houthalen (BE)

(74) Vertreter: Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(54) Vorrichtung zur Durchführung von elektrochemischen Messungen

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung von elektrochemischen Messungen in Glas- oder Salzschnmelzen mit mindestens einer Meßelektrode und einer Referenzelektrodenanordnung. Um sehr genaue Messungen durchführen zu können, ist die zum Eintauchen in die Schmelze bestimmte Spitze der Meßelektrode aus einem Edelmetall gebildet und mit einem Ende eines Quarzglasrohres gasdicht gehalten, wobei die Meßelektrode durch das Quarzglasrohr hindurchgeführt ist.

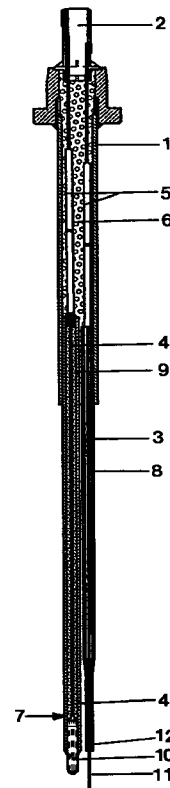


Fig. 2

EP 0 813 056 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Durchführung von elektrochemischen Messungen in Glas- oder Salzschnmelzen mit wenigstens einer Meßelektrode und einer Referenzelektrodenanordnung.

Derartige Vorrichtungen sind vielfach, beispielsweise aus GB 2 057 695 A bekannt. Hier erfolgt eine Messung des Sauerstoffpartialdruckes mittels einer elektrochemischen Meßzelle, auch Referenzelektrodenanordnung genannt, die über eine übliche Anzeige- und/oder Auswerteeinrichtung (Meßsystem) mit einer Gegenelektrode (auch Meßelektrode) verbunden ist. Als Meßelektrode wird ein Platindraht verwendet, der durch einen Aluminiumoxid-Körper hindurchgeführt ist. An der Spitze des Aluminiumoxid-Körpers ist der Platindraht freiliegend, so daß er in Kontakt mit der Schmelze treten kann, sobald die Gegenelektrode in diese eintaucht. Der Aluminiumoxid-Körper ist in einem Aluminiumoxidrohr gehaltert. In der Praxis hat es sich gezeigt, daß es nicht möglich ist, eine gasdichte Durchführung zwischen der Platinelektrode und dem Aluminiumoxid-Körper zu schaffen. Dadurch dringt Sauerstoff aus der Atmosphäre oberhalb der Schmelze bis zu dem mit der Schmelze in Kontakt stehenden Teil der Meßelektrode, so daß die dort gemessenen Werte nicht den tatsächlichen Verhältnissen innerhalb der Schmelze entsprechen und die Messung dadurch fehlerbehaftet ist.

Ähnliche Meßanordnungen sind beispielsweise auch aus DE 38 11 915 A1 bekannt. Auch hier ist die Meßelektrode aus Platin gebildet.

Beispielsweise aus "Glastechnische Berichte" 68 (1995) No. 9, S. 273 ff. ist es bekannt, durch voltametrische Analyse mit drei Elektroden Eisen, Schwefel oder Chrom in Glasschnmelzen zu bestimmen. Auch hier treten die genannten Probleme auf. So muß zum Beispiel die Größe der Elektrodenoberfläche im Glas genau bekannt sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ausgehend von den aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen die Meßgenauigkeit von beispielsweise Sauerstoffpartialdruckmessungen in Glas- oder Salzschnmelzen zu verbessern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die zum Eintauchen in die Schmelze bestimmte Spitze der Meßelektrode aus einem Edelmetall gebildet ist und in einem Ende eines Quarzglasrohr gasdicht eingeschmolzen ist, wobei die Meßelektrode durch das Quarzglasrohr hindurchgeführt ist (aus der Schmelze heraus zur Auswerteeinrichtung). Eine gasdichte Halterung bedeutet, daß kein Sauerstoff durch das Rohr von außen bis zur zu messenden Schmelze in einer solchen Menge dringt, die die Messung beeinflusst. Zweckmäßigerweise ist das Edelmetall ein Metall der Gruppe Iridium, Platin, Palladium oder Rhodium oder eine Legierung mindestens eines dieser Metalle mit mindestens einem weiteren Edelmetall (eventuell auch aus dieser Gruppe). Es ist denkbar, die Vorrichtung überwiegend für Kurzzeitmessungen einzusetzen.

Zweckmäßig ist es, daß die Verbindung zwischen Meßelektrode und Quarzglasrohr an dem zum Eintauchen in die Schmelze bestimmten Ende des Quarzglasrohres gasdicht eingeschmolzen ist. Nach hinten, aus der Schmelze heraus, kann das Quarzglasrohr offen sein. Zweckmäßig ist es, daß die aus Edelmetall gebildete Spitze der Meßelektrode innerhalb des Quarzglasrohres mit einem Meßdraht verbunden ist, der vorzugsweise aus Molybdän, Wolfram oder einer Chrom-Nickel-Legierungen (z. B. Cronix) gebildet ist. Dadurch kann die Länge des als Elektrode verwendeten Edelmetall-Drahtes kurtgehalten werden, um Edelmetall einzusparen.

Im Falle der Ausbildung des Meßdrahtes aus Molybdän oder Wolfram ist es möglich, zwischen der aus Edelmetall gebildeten Spitze der Meßelektrode und dem Meßdraht einen Metallstreifen aus Molybdän anzuordnen. Die Verbindung zwischen Edelmetall und Meßdraht kann in dem Quarzglasrohr eingeschmolzen sein. Insbesondere ein eingeschmolzener Metallstreifen aus Molybdän sichert eine nahezu absolute Gasdichtheit.

Ein Chrom-Nickel-Draht kann nicht ohne weiteres in das Quarzglasrohr eingeschmolzen werden, da die Gefahr besteht, daß es bei der notwendigen Temperatur schmilzt. Die Verbindungsstelle ist daher vorzugsweise hinter der Einschmelzstelle in dem Quarzglasrohr anzuordnen.

Vorteilhaft für eine hohe Meßgenauigkeit ist es, daß eine Referenzelektrode in einem einseitig geschlossenen Festelektrolytröhrchen angeordnet ist, das mit seinem dem geschlossenen Ende abgewandten Ende in einem Keramikrohr gehaltert ist, durch das die Referenzelektrode hindurchgeführt ist und daß das Ende der Referenzelektrode in dem Festelektrolytröhrchen von einem Referenzmaterial umgeben ist, daß aus einer Metall-Metalloxid-, vorzugsweise einer Nickel-Nickel-Oxid-Pulvermischung gebildet ist; die Referenzelektrode selbst ist zweckmäßigerweise aus einer Chrom-Nickel-Legierung gebildet.

Zweckmäßig ist es weiterhin, daß das Quarzglasrohr und das Keramikrohr mit Korund gefüllt sind. Desweiteren ist es vorteilhaft, daß das Quarzglasrohr und das Keramikrohr in einem gemeinsamen Trägerrohr gehaltert sind, das vorzugsweise aus Keramik gebildet ist und das an seinem dem Eintauchende abgewandten Ende ein Verbindungsstück üblicher Art aufweist zur mechanischen Ankopplung und zur Verbindung von Meßelektrode und Referenzelektrode mit einem Meßsystem. Das Trägerrohr kann aus Aluminiumoxid gebildet und mit Kugelkorund gefüllt sein.

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert.

In der Zeichnung zeigt

- 55 Figur 1 eine Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung,
- Figur 2 einen Längsschnitt durch die erfindungsgemäße Vorrichtung,
- Figur 3 einen Längsschnitt durch die in das Quarz-

glasrohr eingeschmolzene Meßelektrode und

Figur 4 einen Schnitt durch eine Vorrichtung mit drei Elektroden.

Die in Figur 1 dargestellte Vorrichtung weist ein Trägerrohr 1 auf, das aus Aluminiumoxid gebildet ist. An seinem dem Eintauchende abgewandten Ende ist ein Verbindungsstück 2 an dem Trägerrohr 1 angeordnet, das in einen in der Figur nicht dargestellten Halter, beispielsweise eine metallene Lanze eingesteckt wird. Die durch das Trägerrohr 1 hindurchgeführten Drähte, der Meßdraht 3 und die Referenzelektrode 4 werden über das Verbindungsstück 2 mit einem Meßsystem, das heißt mit einer üblichen Anzeige- und/oder Auswerteeinheit verbunden. Innerhalb des Trägerrohres 1 sind der Meßdraht 3 und die Referenzelektrode 4 durch Quarzglasröhrchen 5 geführt und in Kugelkorund 6 eingebettet.

An dem dem Eintauchende der Vorrichtung zugewandten Ende des Trägerrohres 1 sind die Referenzelektrodenanordnung 7 und das Quarzglasrohr 8 angeordnet. Die Referenzelektrodenanordnung 7 weist ein Keramikrohr 9 aus Aluminiumoxid auf, durch das die Referenzelektrode 4 bis in das Festelektrolytröhrchen 10 hineingeführt ist. Das Festelektrolytröhrchen 10 aus Zirkonoxid weist in seinem Inneren als Referenzmaterial eine Nickel-Nickeloxid-Pulvermischung auf, in der die Referenzelektrode 4, die aus einer Chrom-Nickel-Legierung (Cronix) gebildet ist, gehalten ist. Durch das Quarzglasrohr 8 hindurch ist die Meßelektrode mit dem Meßdraht 3 geführt, die Spitze 11 der Meßelektrode ist aus Iridium-Draht gebildet. Sie kann jedoch auch aus Platin, Palladium, Rhodium oder einer Legierung, die überwiegend Iridium oder andere Metalle der vorgenannten Gruppe und darüber hinaus andere Edelmetalle enthält, gebildet sein. Die Spitze 11 aus Iridium ragt bis in das Quarzglasrohr 8 hinein. Die Spitze 11 ist in dem Ende 12 des Quarzglasrohres 8 gasdicht eingeschmolzen auf einer Strecke von etwa 2 cm. Danach wechselt das Material der Meßelektrode. Um den relativ teuren Iridium-Draht einzusparen, ist der Rest der Meßelektrode ein Meßdraht 3 aus Cronix (einer Chrom-Nickel-Legierung). Statt Cronix kann beispielsweise auch Molybdän oder Wolfram als Meßdraht 3 verwendet werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Meßelektrode auszubilden, ist in Figur 3 dargestellt. Hier ist die Spitze 11 aus Iridium innerhalb des Quarzglasrohres 8 mit einem Molybdän-Streifen 13 verbunden, der an seinem anderen Ende mit dem Meßdraht 3 verbunden ist. Der Meßdraht 3 kann in diesem Fall beispielsweise aus Molybdän oder Wolfram gebildet sein. Der Molybdänstreifen 13 ist in dem gezeigten Beispiel vollständig in das Ende 12 des Quarzglasrohres 8 eingeschmolzen. Dadurch kann eine perfekte Gasdichtheit erzielt werden.

In den Figuren nicht dargestellt ist die Möglichkeit, den Molybdän-Streifen 13 aus dem zugeschmolzenen

Ende 12 des Quarzglasrohres 8 herauszuführen und erst in dem offenen Rohr mit dem Meßdraht 3 zu verbinden. In einem solchen Fall wäre auch Cronix als Meßdraht 3 möglich.

Quarzglasrohr 8 und Keramikrohr 9 sind mit einer Korundfüllung versehen, die die Lage der Drähte innerhalb der Rohre stabilisiert.

Die in Figur 4 dargestellte Vorrichtung ist zur voltametrischen Messung z. B. des Eisen-, Schwefel- oder Chromgehaltes in einer Glasschmelze geeignet. Das Verfahren hierzu ist beispielsweise in "Glastechnische Berichte" 68 (1995) No. 9, S. 273 ff. beschrieben. In dem Trägerrohr 1 aus Aluminiumoxid sind eine Meßelektrode und eine Referenzelektrode 4 angeordnet. Die Spitze 11 der Meßelektrode ist aus Iridium gebildet und in ein Quarzglasrohr 8 eingeschmolzen. Die Referenzelektrode 4 aus Platin ist in einem Keramikrohr 9 angeordnet, und an dem Eintauchende des Trägerrohres 1 ist eine Gegenelektrode 14 aus Platin angeordnet.

Die Messung mit der beschriebenen Vorrichtung ermöglicht sehr zuverlässige Ergebnisse, in erster Linie im Kurzzeitbetrieb. Da die Vorrichtung sehr kostengünstig hergestellt werden kann, ist die Ausbildung als Einwegsonde möglich.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Durchführung von elektrochemischen Messungen in Glas- oder Salzschnmelzen mit wenigstens einer Meßelektrode und einer Referenzelektrodenanordnung, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Eintauchen in die Schmelze bestimmte Spitze (11) der Meßelektrode aus einem Edelmetall gebildet ist und in einem Quarzglasrohr (8) eingeschmolzen ist, wobei die Meßelektrode durch das Quarzglasrohr (8) hindurchgeführt ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall ein Metall der Gruppe Iridium, Platin, Palladium oder Rhodium oder eine Legierung mindestens eines dieser Metalle mit mindestens einem weiteren Edelmetall ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung zwischen Meßelektrode und Quarzglasrohr (8) an dem zum Eintauchen in die Schmelze bestimmten Ende (12) des Quarzglasrohres (8) eingeschmolzen ist.
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Edelmetall gebildete Spitze (11) der Meßelektrode innerhalb des Quarzglasrohres (8) mit einem Meßdraht (3) verbunden ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der aus Edelmetall gebildeten Spitze (11) der Meßelektrode und dem Meßdraht (3) ein Metallstreifen (13) aus Molybdän

angeordnet ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßdraht (3) aus Molybdän oder Wolfram gebildet ist. 5

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung zwischen Edelmetall und dem Meßdraht (3) in dem Quarzglasrohr (8) eingeschmolzen ist. 10

8. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßdraht (3) aus einer Chrom-Nickel-Legierung gebildet ist. 15

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Referenzelektrode (4) in einem einseitig geschlossenen Festelektrolytröhrchen angeordnet ist, das mit seinem dem geschlossenen Ende gegenüberliegenden Ende in einem Keramikrohr (9) gehalten ist, durch das die Referenzelektrode (4) hindurchgeführt ist und daß das Ende der Referenzelektrode (4) in dem Festelektrolytröhrchen (10) von einem Referenzmaterial umgeben ist, das aus einer Metall-Metalloxid-, vorzugsweise einer Nickel-Nickeloxid-Pulvermischung gebildet ist. 20
25

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (4) aus einer Chrom-Nickel-Legierung gebildet ist. 30

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Quarzglasrohr (8) und das Keramikrohr (9) mit Korund gefüllt sind. 35

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Quarzglasrohr (8) und das Keramikrohr (9) in einem gemeinsamen Trägerrohr (1) gehalten sind, das vorzugsweise aus Keramik gebildet ist und das an seinem dem Eintauchende abgewandten Ende ein Verbindungsstück (2) aufweist zur mechanischen Ankopplung und zur Verbindung von Meßelektrode und Referenzelektrode (4) mit einem Meßsystem. 40
45

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (1) aus Aluminiumoxid gebildet ist und daß es mit Kugelkorund gefüllt ist. 50

55

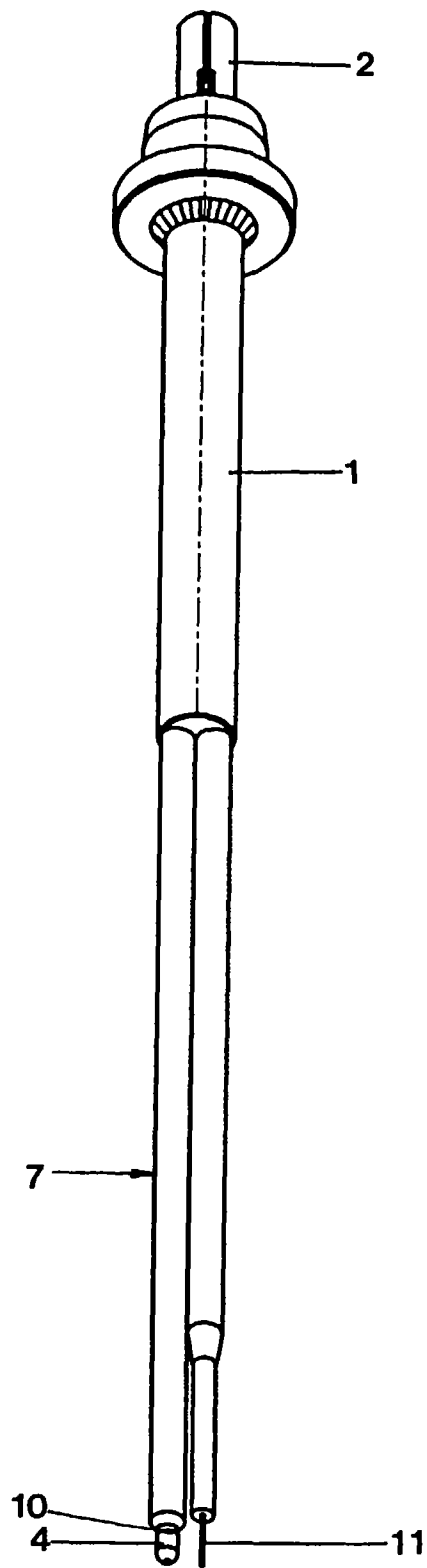


Fig.1

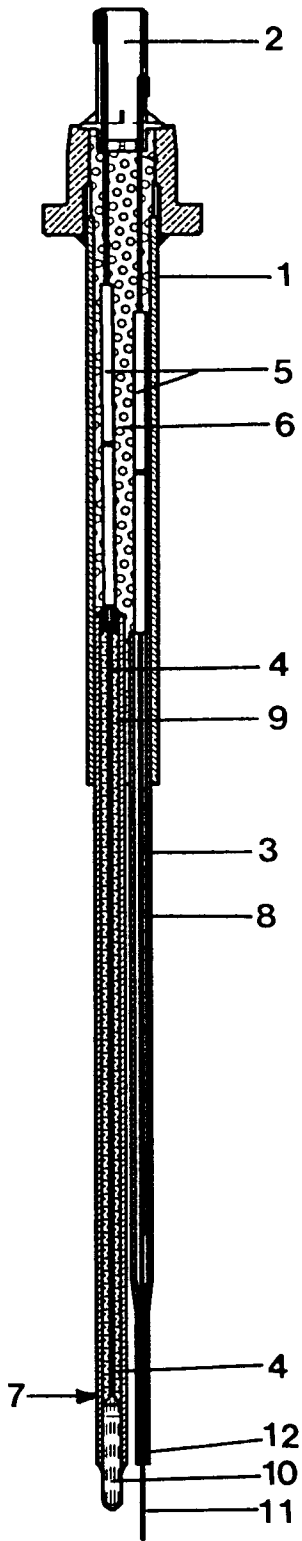


Fig. 2

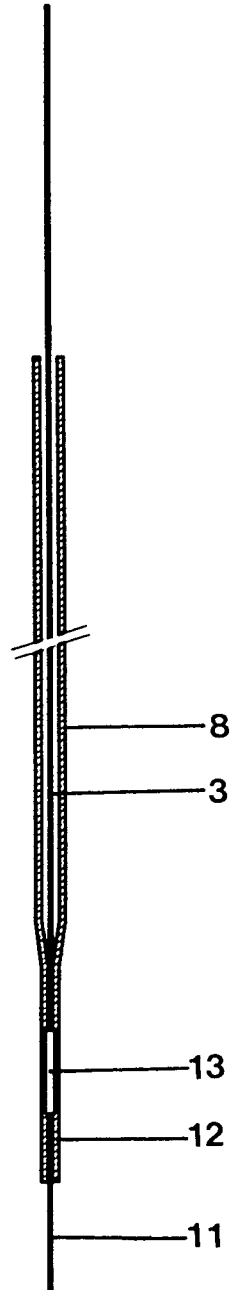


Fig. 3

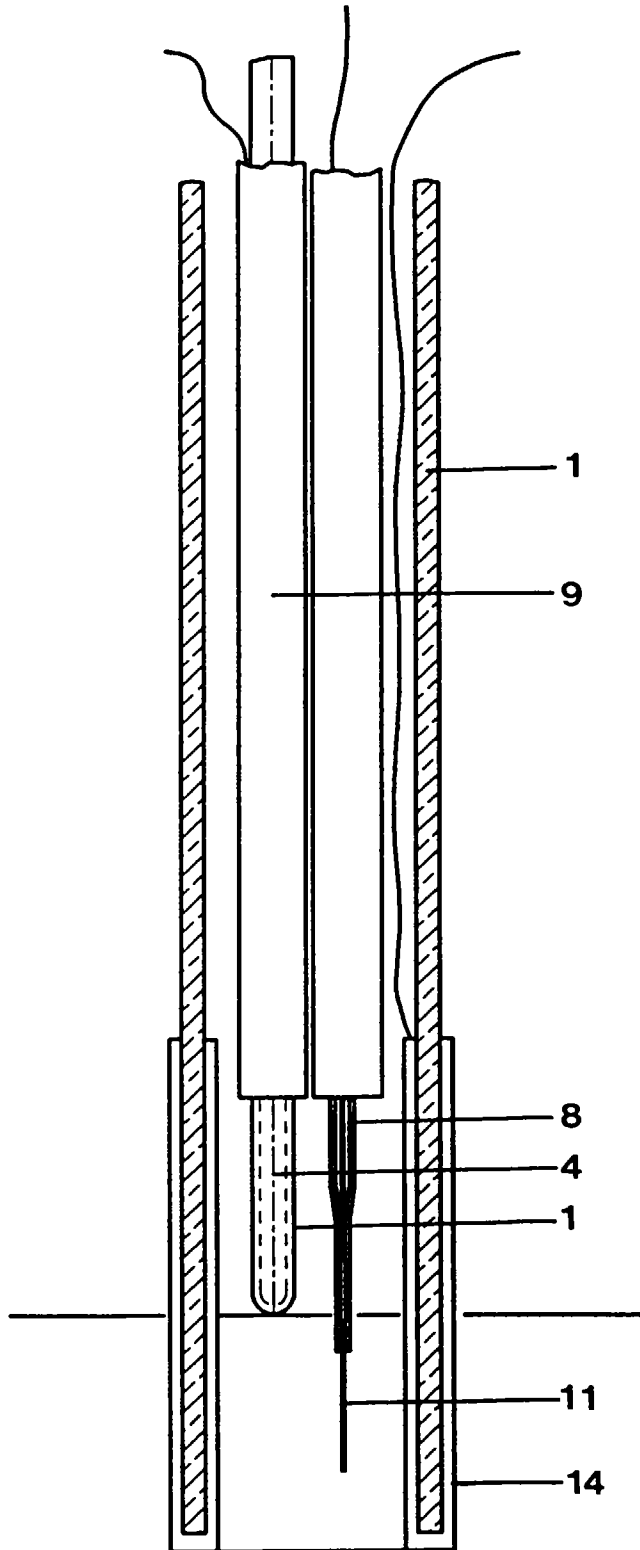


Fig. 4